



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 5/098, C09D 125/14, C08K 5/17, C04B 24/32, C09D 133/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/15617
			(43) Date de publication internationale: 1er mai 1997 (01.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01639		(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 21 octobre 1996 (21.10.96)		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: 95/12588 25 octobre 1995 (25.10.95) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard-Detaille, F-95600 Eaubonne (FR). MORVAN, Mikel [FR/FR]; 30-32, rue de Belfort, F-92400 Courbevoie (FR).			
(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).			

(54) Title: WATER-REDISPERSIBLE POWDERED FILM-FORMING POLYMER COMPOSITION

(54) Titre: COMPOSITION PULVERULENTE REDISPERSABLE DANS L'EAU DE POLYMERES FILMOGENES

(57) Abstract

A water-redispersible powdered composition produced by mixing then drying an emulsion of at least one water-insoluble film-forming polymer, at least one main surfactant and at least one water-soluble compound, is disclosed. The composition includes an emulsion of at least one water-insoluble film-forming polymer prepared from ethylenically unsaturated monomers; at least one main surfactant with a binary water-surfactant phase diagram comprising an isotropic phase that is fluid at 25 °C up to a surfactant concentration of at least 50 wt %, followed by a hexagonal or cubic rigid liquid crystal phase at higher concentrations, said liquid crystal phase being stable at least up to the drying temperature; and at least one water-soluble compound. A method for preparing said composition, and the use thereof, are also disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet une composition pulvérulente redispersable dans l'eau, obtenue par mélange puis séchage d'une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble et comprenant: une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique, au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25 °C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à la température de séchage, au moins un composé hydrosoluble. L'invention a de même pour objet un procédé de préparation d'une telle composition et son utilisation.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Biélorus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION PULVERULENTE REDISPERSABLE DANS L EAU DE POLYMERES FILMOGENES

5

La présente invention a pour objet des poudres redispersables dans l'eau de polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, leur procédé de préparation et leur utilisation.

10

On connaît déjà des poudres redispersables obtenues par pulvérisation et séchage de dispersions de polymères filmogènes acryliques, et surtout de dispersions de polymères d'esters vinyliques.

15

Les polymères filmogènes préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique sont utilisés fréquemment comme adjuvants dans les compositions de liants minéraux hydrauliques pour en améliorer la mise en oeuvre et les propriétés après durcissement telles que l'adhésion sur divers substrats, l'étanchéité, la souplesse, les propriétés mécaniques.

20

Les poudres redispersables présentent l'avantage par rapport aux dispersions aqueuses de pouvoir être prémélangées avec le ciment sous forme de compositions pulvérulentes prêtes à l'emploi utilisables par exemple pour la fabrication de mortiers et bétons destinés à être accrochés sur des matériaux de construction, ou pour la fabrication de mortiers-colles ou pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments.

25

Pour parvenir à obtenir des poudres ne s'agglomérant pas au cours du stockage sous l'effet de la pression et de la température et convenablement redispersables dans l'eau, on a coutume de leur adjoindre des quantités relativement importantes de substances inertes et de colloïdes protecteurs.

30

Ainsi, il a déjà été proposé d'ajouter aux dispersions, avant pulvérisation, des produits de condensation mélamine-formaldéhyde-sulfonate (US-A-3784648) ou naphtalène-formaldéhyde-sulfonate (DE-A-3143070) et/ou des copolymères vinylpyrrolidone-acétate de vinyl (EP-078449).

35

Le brevet français FR-A-2 245 723 vise une préparation séchée par congélation, stable et dispersable dans l'eau contenant une poudre d'un latex de polymère et un agent dispersant hydrosoluble qui est un saccharide.

Le but de la présente invention est de proposer une nouvelle composition pulvérulente redispersable totalement ou presque totalement dans l'eau, qui soit à base d'un polymère filmogène préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique.

Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui soit stable au stockage sans agglomération.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation des poudres de type ci-dessus à partir de latex de polymère filmogène.

5 Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus qui, sous forme de poudre ou après éventuelle redispersion dans l'eau sous forme de pseudo latex, soit utilisable dans tous les domaines d'application des latex pour réaliser des revêtements (notamment peintures, composition de couchage du papier) ou des compositions adhésives (notamment adhésifs sensibles à la pression, colles carrelage).

10 Un autre but de la présente invention est de proposer une poudre redispersable du type ci-dessus (ou le pseudo-latex en découlant) plus particulièrement en vue de son utilisation comme additifs à des liants hydrauliques du type mortiers ou bétons.

15 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet une composition pulvérulente redispersable dans l'eau obtenue par mélange puis séchage d'une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble comprenant :

- une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique,
- 20 - au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à la température de séchage,
- 25 - au moins un composé hydrosoluble.

L'invention a de même pour objet un procédé de préparation d'une telle composition pulvérulente consistant à :

- éliminer l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au
- 30 moins un tensio-actif principal, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

La composition selon l'invention présente l'avantage de se redisperser spontanément dans l'eau, pour donner à nouveau une émulsion présentant une

35 granulométrie voisine de celle de l'émulsion initiale.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

L'invention concerne tout d'abord une composition pulvérulente redispersable dans l'eau obtenue par mélange puis séchage d'une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble comprenant :

- 5 - une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique,
- au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type
- 10 hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à la température de séchage,
- au moins un composé hydrosoluble.

Les polymères filmogène insolubles dans l'eau sont préparés à partir de monomères à insaturation éthylénique, notamment de type vinylique et/ou acrylate.

- 15 Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau sont de préférence des homopolymères vinylique ou acrylate, ou des copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.

- Les polymères filmogènes ont de préférence une température de transition vitreuse comprise entre environ -20°C et +50°C, de préférence entre 0°C et 40°C. Ces
- 20 polymères peuvent être préparés de manière connue en soi par polymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique à l'aide d'amorceurs de polymérisation et en présence d'agents émulsifiants et/ou dispersants usuels. La teneur en polymère dans l'émulsion se situe généralement entre 30 et 70% en poids, plus spécifiquement entre 35 et 65% en poids.

- 25 A titre de monomères, on peut citer les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ; les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-ethylhexyle ; les monomères vinyloaromatiques en particulier le styrène. Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres
- 30 monomères à insaturation éthylénique.

- A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène ; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate"
- 35 (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères

vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène.

5 La polymérisation en émulsion des monomères est mise en oeuvre en présence d'un émulsifiant et d'un initiateur de polymérisation.

Les monomères mis en oeuvre peuvent être introduits en mélange ou séparément et simultanément dans le milieu réactionnel, soit avant le début de la polymérisation en une seule fois, soit au cours de la polymérisation par fractions successives ou en continu.

10 En tant qu'agent émulsifiant, on met en oeuvre généralement les agents anioniques classiques représentés notamment par les sels d'acides gras, les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfates, les alkylarylsulfonates, les arylsulfates, les arylsulfonates, les sulfosuccinates, les alkylphosphates de métaux alcalins, les sels de l'acide abiétique hydrogénés ou non. Ils sont employés à raison de
15 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total des monomères.

L'initiateur de polymérisation en émulsion, qui est hydrosoluble, est représenté plus particulièrement par les hydroperoxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de paramenthane, et par les persulfates tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le
20 persulfate d'ammonium. Il est employé en quantités comprises entre 0,05 et 2% en poids par rapport au total des monomères. Ces initiateurs sont éventuellement associés à un réducteur, tel que le bisulfite ou le formaldéhydesulfoxyde de sodium, les polyéthylèneamines, les sucres : dextrose, saccharose, les sels métalliques. Les quantités de réducteur utilisés varient de 0 à 3% en poids par rapport au poids total des
25 monomères.

La température de réaction, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 0 et 100°C, et de préférence, entre 30 et 70°C.

On peut utiliser un agent de transfert dans des proportions allant de 0 à 3% en poids par rapport au(x) monomère(s), généralement choisi parmi les mercaptans tels
30 que le N-dodécylmercaptan, le tertiododécylmercaptan ; le cyclohexène ; les hydrocarbures halogénés tels que le chloroforme, le bromoforme, le tétrachlorure de carbone. Il permet de régler la proportion de polymère greffé et la longueur des chaînes moléculaires greffées. Il est ajouté au milieu réactionnel soit avant la polymérisation, soit en cours de polymérisation.

35 Selon un mode préféré de l'invention, le polymère filmogène de la composition selon l'invention présente une surface faiblement carboxylée et donc un taux d'acidité de surface faible.

Ainsi, il présente de préférence un taux d'acidité de surface d'au plus 100 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère, de préférence d'au plus 50 microéquivalent de fonction -COOH par gramme de polymère.

5 La composition selon l'invention comprend en outre au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à la température de séchage.

10 La description de ces phases est donnée dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" - ACADEMIC PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

15 Plus particulièrement, la phase cristal liquide rigide du tensio-actif principal est stable jusqu'à une température au moins égale à 60 °C. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la phase cristal liquide rigide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C.

20 On précise ici que la phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide rigide ne le peut pas.

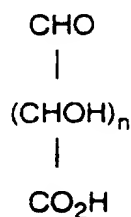
Le tensio-actif principal peut être de type non ionique ou ionique. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit tensio-actif principal est ionique.

25 Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, on met en oeuvre des tensio-actifs principaux présentant un diagramme de phases binaire tel que décrit ci-dessus et choisis parmi les tensio-actifs glycolipidiques ioniques.

Parmi les tensio-actifs glycolipidiques ioniques, on utilise plus particulièrement les dérivés des acides uroniques.

Les acides uroniques correspondant à la formule générale suivante, représentent un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention :

30



35

avec n représentant un nombre entier variant de 1 à 4.

Des exemples de composés de ce type sont notamment les acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique et L-guluronique, sans toutefois être limité à ces acides.

La chaîne hydrocarbonée du tensio-actif, qui peut être substituée ou non, est une chaîne saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et
5
préférentiellement de 8 à 16 atomes de carbone.

On peut mettre en oeuvre de manière plus particulière des composés dérivant des acides galacturonique et glucuronique. La description de ces produits ainsi que leur procédé de préparation sont décrits notamment dans la demande de brevet

10 EP 532 370.

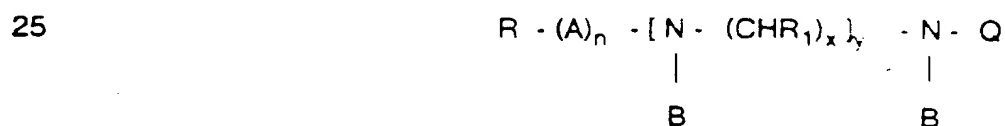
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise en tant que tensio-actifs principaux, des dérivés de l'acide galacturonique sous forme de sels.

Plus particulièrement, le groupement hydroxyle porte par le carbone lié à l'oxygène endocyclique est remplacé par un groupement OR dans lequel R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 22 atomes de carbone.

Par ailleurs, le contre ion du sel dudit tensio-actif est un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou encore un groupement ammonium quaternaire dans lequel les radicaux liés à l'atome d'azote, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle ou hydroxyalkyle possédant 1 à 6 atomes de carbone.

20 Selon un second mode de réalisation préféré de la présente invention, on met en oeuvre un tensio-actif principal de type amphotère.

Les tensio-actifs amphotères convenables à la réalisation de l'invention ont plus particulièrement la formule générale suivante :



30 formule dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle comprenant 7 à 22 atomes de carbone, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, A représente un groupement (CO) ou (OCH₂CH₂), n vaut 0 ou 1, x vaut 2 ou 3, y vaut 0 à 4, Q représente un radical -R₂ - COO M avec R₂ représentant un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, M représente H, Na, K, NH₄ et B représente H ou Q.

35 Selon un mode de réalisation particulier, on utilise des tensio-actifs de ce type comprenant au moins deux groupements carboxyliques. Ainsi, plus particulièrement, B représente le radical Q.

La fonction acide de ces composés peut se présenter indifféremment sous forme acide, sous forme salifiée, partiellement ou totalement.

Parmi ces tensio-actifs correspondant à la formule précédente, on met plus particulièrement en oeuvre les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'Amphionic XL[®], le Mirataine H2C-HA[®] commercialisés par Rhône-Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X[®] et l'Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

- 5 Les tensio-actifs principaux qui viennent d'être décrits, peuvent être utilisés seuls. On ne sortirait cependant pas du cadre de la présente invention en employant plusieurs tensio-actifs, appartenant ou non à la même catégorie.

10 La composition pulvérulente selon l'invention comprend en outre au moins un composé hydrosoluble. Plus particulièrement, ce composé est un solide.

Les composés hydrosolubles peuvent être notamment choisis parmi des espèces minérales telles que les silicates de métal alcalin ou alcalino-terreux, les phosphates de métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que l'hexamétaphosphate de sodium.

15 Les silicates les plus avantageux dans ce type d'application, sont ceux présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ compris entre 1,6 et 3,5 avec M représentant un atome de sodium ou de potassium.

Les composés hydrosolubles peuvent de même être choisis parmi des espèces organiques comme l'urée, les sucres et leurs dérivés.

20 Parmi les sucres et leurs dérivés, on peut mentionner les oses (ou monosaccharides), les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés. On entend des composés dont la masse moléculaire en poids est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole.

Les aldoses tels que le glucose, mannose, galactose et les cétooses tels que le fructose sont des exemples d'oses convenables à la présente invention.

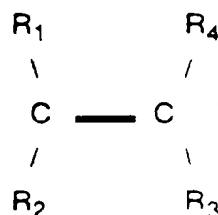
25 Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur à 10. A titre d'exemples
30 d'oligoholosides on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose.

Les polyholosides (ou polysaccharides) convenables, c'est-à-dire les composés fortement dépolymérisés et dont les masses moléculaires en poids sont plus particulièrement inférieures à 20000 g/mole, sont décrits par exemple dans l'ouvrage de
35 P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", GAUTHIER-VILLARS éditeurs, 1987. A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar ou la

caroube. Ces polysaccharides présentent de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500 g/l.

Conviennent également les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :

5



10

formule dans laquelle R_i , identiques ou différents, représentent H, CH_3 , CO_2H , $(CH_2)_nCO_2H$ avec $n = 0$ à 4.

15 A titre d'exemples non limitatifs de composés de ce type, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également à l'invention, les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les vinyl amides telle que la vinyldirrolidinone. On peut également
20 citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl ether et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHEMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3^{ème} édition - Wiley interscience publication - 1982.

Conviennent également à l'invention les polymères peptidiques dérivés de la
25 polycondensation d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou des précurseurs des diaminodiacides. Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et/ou glutamique et d'acides
30 autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. Les masses moléculaires en poids de ces macromolécules sont plus particulièrement
35 inférieures à 20000 g/mole et, préférentiellement comprises entre 1000 et 5000 g/mole.

Bien entendu, il est tout à fait envisageable d'utiliser ces différents types de composés hydrosolubles en combinaison.

Selon une autre variante de l'invention, le composé hydrosoluble est un tensio-actif principal.

La composition de la présente invention peut contenir en outre au moins un
5 tensio-actif supplémentaire ionique.

Les tensio-actifs supplémentaires ioniques peuvent plus particulièrement être des agents tensio-actifs amphotères comme les alkyl-bétaïnes, les alkyl-diméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamidopropyl-diméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates,
10 alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkylamphodi-propionates, les alkylsulfataïnes ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfataïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.

On peut de même utiliser des agents tensio-actifs supplémentaires anioniques, tels que les sels hydrosolubles d'alkylsulfates, d'alkyléthersulfates, les alkyliséthionates
15 et les alkyltaurates ou leurs sels, les alkylcarboxylates, les alkylsulfosuccinates ou les alkylsuccinamates, les alkylsarcosinates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéines, les acylaspartates, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther. Le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux, tels que le sodium, le potassium, le lithium, le magnésium, ou un groupement ammonium NR_4^+
20 avec R, identiques ou différents, représentant un radical alkyle substitué ou non par un atome d'oxygène ou d'azote.

Il est possible d'ajouter aux compositions pulvérulentes redispersables selon l'invention, tout additif classique selon le domaine d'application des compositions.

25 Dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est comprise, de manière avantageuse, entre 40 à 90 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en poudre de polymère filmogène est d'au moins 50 parties, de préférence d'au moins 70 parties en poids.

30 La quantité de tensio-actif principal est comprise en général entre 1 et 20 parties en poids dans la composition pulvérulente. De préférence, cette teneur est comprise entre 2 et 10 parties en poids.

La quantité de composé hydrosoluble est comprise en général entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente. Selon une variante particulière, cette
35 quantité est comprise entre 8 et 25 parties en poids.

Le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le composé hydrosoluble est compris en général entre 20 / 80 - 90 / 10.

S'ils sont identiques, c'est-à-dire si la composition pulvérulente selon l'invention comprend au moins un tensio-actif principal jouant également le rôle de composé hydrosoluble, la quantité totale de ce composé correspond bien entendu à la somme des deux gammes précitées.

- 5 Dans le cas où la composition pulvérulente de l'invention comprend un tensio-actif supplémentaire, le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le tensio-actif supplémentaire est compris en général entre 5 et 10.

- 10 La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une charge minérale présentant une granulométrie inférieure à 10 μm environ, de préférence inférieure à 3 μm .

Comme charge minérale, on recommande d'utiliser une charge choisie notamment parmi le carbonate de calcium, le kaolin, le sulfate de baryum, l'oxyde de titane, le talc, l'alumine hydratée, la bentonite et le sulfoaluminate de calcium (blanc satin), la silice.

- 15 La présence de ces charges minérales favorise la préparation de la poudre et sa stabilité au stockage en évitant l'aggrégation de la poudre, c'est-à-dire son mottage.

On peut ajouter cette charge minérale directement à la composition pulvérulente, ou elle peut être issue du procédé de préparation de la composition. La quantité de charge minérale peut être comprise entre 0,5 et 40, de préférence de 2 et 20 parties en poids, pour 100 parties de poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau.

- 20 Les compositions pulvérulentes obtenues sont stables au stockage ; elles peuvent être aisément redispersées dans l'eau sous forme de pseudo-latex et utilisées directement sous forme de poudre ou sous forme de pseudo-latex dans tous les domaines d'application connus des latex.

- 25 Le procédé de préparation de la composition pulvérulente va maintenant être décrit.

Comme indiqué précédemment, le procédé consiste à :

- 30 - éliminer l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif principal, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
- et pulvériser le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

Bien évidemment, dans le cas où des additifs classiques sont utilisés, on peut les ajouter lors de la formation de l'émulsion.

- 35 On part d'une émulsion aqueuse de la poudre de polymère filmogène insoluble dans l'eau obtenue par polymérisation en émulsion telle que définie précédemment. Ce type d'émulsion est communément appelée latex.

On ajoute à cette émulsion aqueuse les autres composants de la composition pulvérulente : tensio-actif principal, composé hydrosoluble, éventuellement le tensio-actif supplémentaire et/ou l'agent anti-mottant. Les teneurs respectives des divers constituants sont choisies de telle sorte que les compositions pulvérulentes séchées
5 présentent la composition définie auparavant. De préférence, on part d'une émulsion présentant un extrait sec (polymère filmogène + tensio-actif principal + composé hydrosoluble + tensio-actif supplémentaire + agent anti-mottant) compris entre 10 et 70 % en poids, encore plus préférentiellement entre 40 et 60 %.

L'eau de cette émulsion est ensuite éliminée et le produit obtenu pulvérisé pour
10 obtenir une poudre. Les étapes d'élimination de l'eau de l'émulsion de latex et d'obtention d'une poudre peuvent être séparées ou concomitantes. Ainsi, on peut utiliser un procédé de congélation, suivie d'une étape de sublimation, ou de lyophilisation, de séchage ou de séchage par atomisation (pulvérisation - séchage).

Le séchage par atomisation est le procédé préféré car il permet d'obtenir
15 directement la poudre à la granulométrie désirée sans passer nécessairement par l'étape de broyage. La granulométrie de la poudre est généralement inférieure à 500 μm .

Le séchage par atomisation peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que par exemple une tour d'atomisation associant une pulvérisation
20 réalisée par une buse ou une turbine avec un courant de gaz chaud.

La température d'entrée du gaz chaud (en général de l'air), en tête de colonne, est de préférence comprise entre 100 et 115°C et la température de sortie est de préférence comprise entre 55 et 65°C.

La charge minérale peut être ajoutée à l'émulsion aqueuse de polymère de départ.
25 Tout ou partie de la charge minérale peut également être introduite lors de l'étape de pulvérisation dans le procédé de séchage par atomisation. Il est possible enfin d'ajouter la charge minérale directement à la composition pulvérulente finale.

Dans la plupart des cas, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont totalement redispersables dans l'eau à température ambiante par simple agitation. Par
30 totalement redispersables, on entend une poudre conforme à l'invention qui après addition d'une quantité adaptée d'eau permet d'obtenir un pseudo-latex dont la granulométrie des particules est sensiblement identique à la granulométrie des particules de latex présentes dans l'émulsion de départ.

35 L'invention concerne également le pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau d'une composition pulvérulente telle que définie précédemment.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation des compositions pulvérulentes décrites ci-dessus dans l'industrie du bâtiment comme additifs aux mélanges de liants minéraux hydrauliques pour la réalisation d'enduits de protection et de décoration, des mortiers-colles et des ciments-colles destinés à la pose de carrelages et de revêtements de sols.

5 Elles s'avèrent particulièrement bien adaptées à la préparation de produits en poudre prêts à l'emploi à base de ciment ainsi que de plâtre.

Les compositions pulvérulentes de l'invention ou les pseudo-latex en dérivant sont utilisables en outre dans tous les autres domaines d'application des latex, plus particulièrement dans le domaine des adhésifs, du couchage du papier et des peintures.

10 Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent comporter en outre les additifs usuels, en particulier des biocides, des microbiostats, des bactériostatiques, et des anti-mousses silicones et organiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

15

EXEMPLES

EXEMPLE 1

20 Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

	<u>Composition</u>	<u>% poids</u>
	latex styrène/butadiène (*)	80
	décy D-galactoside uronate de sodium(**)	10
25	eau	10

(*) ce latex présente un extrait sec de 50 % et a été obtenu par polymérisation en émulsion d'un mélange pondéral de 58 % de styrène et 42 % de butadiène. Sa granulométrie moyenne mesurée au BROOKHAVEN ® est de 0,12 µm. Sa surface est

30 faiblement carboxylée : il présente une charge de surface égale à 30 microéquivalents de fonction -COOH / g de polymère.

(**) Le décy D-galactoside uronate de sodium est commercialisé par la société ARD. Le diagramme de phase binaire eau/tensio-actif comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration de 60% en poids de tensio-actif suivi d'une

35 phase cristal liquide de type hexagonale. Cette phase hexagonale a été identifiée et caractérisée par diffusion des rayons X aux petits angles, conformément à l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION", à

partir d'une solution aqueuse contenant 62% en poids de tensio-actif. Le spectre de diffusion X aux petits angles contient deux raies fines dont les espacements de BRAGG sont dans les rapports 1 : 1/ (3)^{1/2}. Le paramètre de maille obtenu en mesurant les espacements des raies est égal à 47 Angstroems.

5

1 kg de cette émulsion est atomisé dans les conditions standards d'un colonne d'atomisation type NIRO® (115°C en entrée et 60°C en sortie). L'émulsion est coatomisée en présence d'une dispersion de kaolin de telle sorte que la quantité de kaolin dans le produit final est de 12 % en poids. Le produit final se présente sous la

10 forme d'une poudre coulable formée de particules plutôt sphériques présentant les caractéristiques suivantes :

- la taille des particules est comprise entre 10 et 100 µm,
- l'extrait sec de la poudre est de 99 %,
- la composition en poids de la poudre sèche est la suivante :

15	latex styrène/butadiène	70 %
	décyl D-galactoside uronate de sodium	17 %
	kaolin	12 %
	eau	1 %

20 Le produit atomisé se redisperse de manière spontanée dans l'eau à température ambiante. La taille moyenne des particules de l'émulsion obtenue, mesurée à l'aide d'un granulomètre BROOKHAVEN®, est de 0,13 µm.

EXEMPLE 2

25

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

	<u>Composition</u>	<u>% poids</u>
	latex styrène/butadiène	77,5
30	alkyl polyaminocarboxylate(*)	22,5

(*) L'alkyl polyaminocarboxylate est commercialisé sous le nom de AMPHIONIC XL par Rhône-Poulenc. Ce tensio-actif est en solution dans l'eau et présente un extrait sec égal à 40 % en poids. Le diagramme de phases binaire eau/tensio-actif comporte une

35 phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration de 50% en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide visqueuse optiquement isotrope de type cubique. Cette phase a été identifiée et caractérisée par diffusion des rayons X aux petits angles dans

une solution aqueuse contenant 52% de tensio-actif. Le spectre de diffusion X aux petits angles contient une série de cinq raies caractéristiques.

Le latex est le même que dans l'exemple 1.

- 5 Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

10

EXEMPLE 3

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante

15

<u>Composition</u>	<u>% poids</u>
latex styrène/butadiène	80
décyl D-galactoside uronate de sodium	2
lactose	8
20 eau	10

Le latex est le même que dans l'exemple 1.

Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

- 25 La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

30

EXEMPLE 4

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

<u>Composition</u>	<u>% poids</u>
35 latex styrène/butadiène	82
décyl D-galactoside uronate de sodium	2
urée	2
silicate de sodium	14

Le latex est le même que dans l'exemple 1.

Le silicate de sodium présente un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égal à 2. Il est en solution
5 dans l'eau (extrait sec égal à 45 % en poids).

On mélange tout d'abord le silicate de sodium avec le décyl D-galactoside uronate de sodium et l'urée, puis on ajoute le mélange au latex styrène/butadiène ce qui permet d'avoir une dispersion fluide.

Ce mélange est ensuite atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une
10 température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de départ.

15 EXEMPLE 5

Dans un mélangeur, on prépare l'émulsion suivante :

	<u>Composition</u>	<u>% poids</u>
20	latex styrène/butadiène	80
	décyl D-galactoside uronate de sodium	2
	urée	2
	hexamétaphosphate de sodium	6
	eau	10

25

Le latex est le même que dans l'exemple 1.

On mélange tout d'abord l'hexamétaphosphate de sodium avec le décyl D-galactoside uronate de sodium et l'urée, puis on ajoute ce mélange au latex
30 styrène/butadiène.

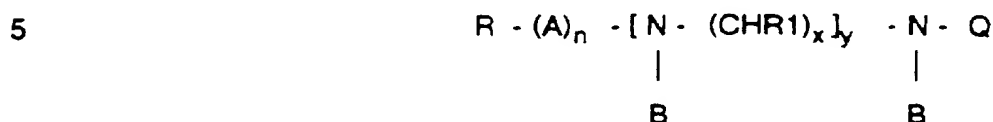
Ce mélange est atomisé à l'aide d'un dispositif BUCHI® avec une température d'entrée de 110°C et une température de sortie de 70°C.

La poudre obtenue après atomisation présente une dispersion spontanée dans l'eau. Le pseudo-latex obtenu présente une granulométrie identique à celle du latex de
35 départ.

REVENDICATIONS

1. Composition pulvérulente redispersable dans l'eau, obtenue par mélange puis séchage d'une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau, d'au moins un tensio-actif principal, d'au moins un composé hydrosoluble comprenant :
- une émulsion d'au moins un polymère filmogène insoluble dans l'eau et préparé à partir de monomères à insaturation éthylénique,
 - au moins un tensio-actif principal dont le diagramme de phases binaire eau - tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à la température de séchage,
 - au moins un composé hydrosoluble.
2. Composition pulvérulente selon la revendication précédente caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau est choisi parmi les homopolymères vinylique ou acrylate, ou les copolymères acétate de vinyle, styrène/butadiène, styrène/acrylate, acrylate et styrène/butadiène/acrylate.
3. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère filmogène insoluble dans l'eau présente un taux d'acidité de surface d'au plus 100 microéquivalents de fonctions -COOH par gramme de polymère.
4. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase cristal liquide rigide du tensio-actif principal est stable jusqu'à une température au moins égale à 60 °C, de préférence jusqu'à une température au moins égale à 55°C.
5. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensio-actif principal est ionique.
6. Composition pulvérulente selon la revendication 5, caractérisée en ce que le tensio-actif principal est choisi parmi les tensio-actifs glycolipidiques ioniques.
7. Composition pulvérulente selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le tensio-actif glycolipidique est choisi parmi les dérivés de acides uroniques.

8. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le tensio-actif principal est choisi parmi les tensio-actifs amphotères de formule générale suivante :



10 formule dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle comprenant 7 à 22 atomes de carbone, R1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, A représente un groupement (CO) ou (OCH₂CH₂), n vaut 0 ou 1, x vaut 2 ou 3, y vaut 0 à 4, Q représente un radical -R2 - COO M avec R2 représentant un radical alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone, M représente H, Na, K, NH₄ et B représente H ou Q.

15

9. Composition pulvérulente selon la revendication 8, caractérisée en ce que le tensio-actif principal comprend au moins deux groupements carboxyliques.

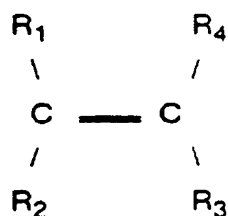
20 10. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les espèces minérales telles les silicates de métal alcalin ou alcalino-terreux, les phosphates de métal alcalin ou alcalino-terreux.

25 11. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi des espèces organiques comme l'urée, les sucres ou leurs dérivés.

30 12. Composition pulvérulente selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les sucres et leurs dérivés sont choisis parmi les oses, les osides, les polyholosides fortement dépolymérisés.

35 13. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est choisi parmi les polyélectrolytes de nature organique issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante :

18



5

formule dans laquelle R_i , identiques ou différents, représentent H, CH_3 , CO_2H , $(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$ avec $n = 0$ à 4.

10 14. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que le composé hydrosoluble est un tensio-actif principal.

15 15. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle peut comprendre en outre au moins un tensio-actif supplémentaire ionique.

20 16. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polymère filmogène insoluble dans l'eau est comprise entre 40 et 90 parties en poids dans la composition pulvérulente.

17. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de tensio-actif principal est comprise entre 1 et 20 parties en poids dans la composition pulvérulente.

25 18. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de composé hydrosoluble est comprise entre 7 et 50 parties en poids dans la composition pulvérulente.

30 19. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le tensio-actif supplémentaire est compris entre 5 et 10.

35 20. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral des concentrations entre le tensio-actif principal et le composé hydrosoluble est compris entre 20 / 80 - 90 / 10.

21. Composition pulvérulente selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une charge minérale en poudre de granulométrie inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 3 μm .

- 5 22. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que :
- on élimine l'eau d'une émulsion aqueuse constituée d'un polymère filmogène insoluble dans l'eau préparé par polymérisation en émulsion aqueuse et comportant au moins un tensio-actif principal, au moins un composé hydrosoluble et éventuellement au moins un
 - 10 tensio-actif supplémentaire ou un agent anti-mottant,
 - et on pulvérise le résidu sec en une poudre de granulométrie désirée.

23. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse présente un extrait sec compris entre 30 et 70 % en poids.

15

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que le procédé choisi est le procédé par séchage/pulvérisation.

25. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que tout ou partie de
- 20 la charge minérale est ajoutée à l'étape de pulvérisation.

26. Pseudo-latex obtenu par redispersion dans l'eau de la composition pulvérulente telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 21.

- 25 27. Utilisation des pseudo-latex définis à la revendication 26 et des compositions pulvérulentes telles que définies aux revendications 1 à 21, comme additifs à des liants hydrauliques, des adhésifs, des compositions de couchage du papier et des peintures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No.

PCT/FR 96/01639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K5/098 C09D125/14 C08K5/17 C04B24/32 C09D133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C09D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 258 072 (S. GOPALKIRSCHNAN ET AL.) 2 November 1993	1,26,27
A	EP,A,0 558 980 (BASF AG) 8 September 1993	1,26,27
A	EP,A,0 078 449 (BASF AG) 11 May 1983 cited in the application	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 1997

Date of mailing of the international search report

22.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5258072	02-11-93	EP-A- 0572857	08-12-93
		NO-A- 931971	02-12-93

EP-A-558980	08-09-93	DE-A- 4206429	02-09-93
		DE-A- 4225864	10-02-94
		AT-T- 138665	15-06-96
		CA-A- 2088655	30-08-93
		DE-D- 59302715	04-07-96
		ES-T- 2087587	16-07-96
		US-A- 5348993	20-09-94

EP-A-78449	11-05-83	DE-A- 3143070	11-05-83
		DE-A- 3143071	11-05-83
		JP-C- 1774355	14-07-93
		JP-B- 4059324	22-09-92
		JP-A- 58083062	18-05-83

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Je Internationale No

PCT/FR 96/01639

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08K5/098 C09D125/14 C08K5/17 C04B24/32 C09D133/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K C09D C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,5 258 072 (S. GOPALKIRSCHNAN ET AL.) 2 Novembre 1993 ---	1,26,27
A	EP,A,0 558 980 (BASF AG) 8 Septembre 1993 ---	1,26,27
A	EP,A,0 078 449 (BASF AG) 11 Mai 1983 cité dans la demande -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22.01.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombres de familles de brevets

De : Internationale No

PCT/FR 96/01639

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5258072	02-11-93	EP-A- 0572857	08-12-93
		NO-A- 931971	02-12-93
EP-A-558980	08-09-93	DE-A- 4206429	02-09-93
		DE-A- 4225864	10-02-94
		AT-T- 138665	15-06-96
		CA-A- 2088655	30-08-93
		DE-D- 59302715	04-07-96
		ES-T- 2087587	16-07-96
		US-A- 5348993	20-09-94
EP-A-78449	11-05-83	DE-A- 3143070	11-05-83
		DE-A- 3143071	11-05-83
		JP-C- 1774355	14-07-93
		JP-B- 4059324	22-09-92
		JP-A- 58083062	18-05-83

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

